

517,691

10/517691

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

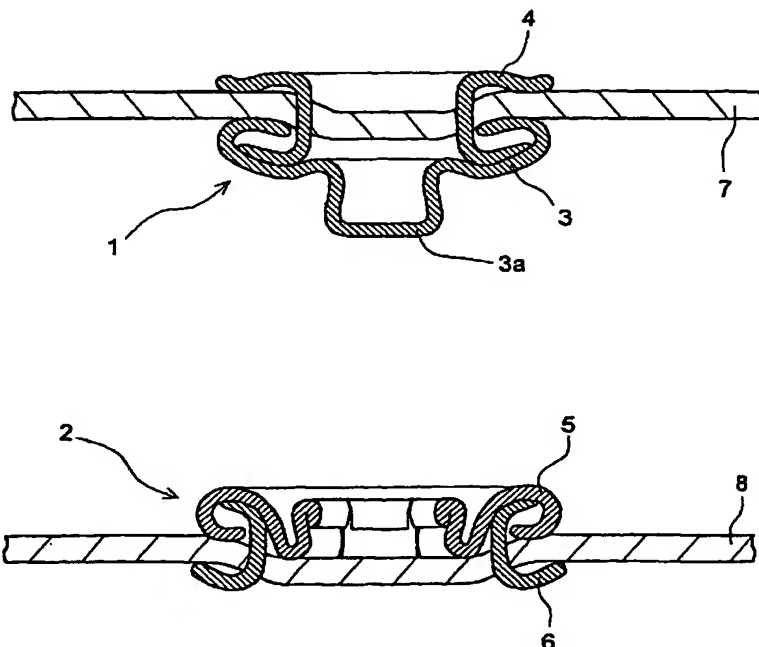
(10) 国際公開番号
WO 03/106739 A1

- (51) 国際特許分類: C25D 7/00, A44B 17/00 3丁目18番16号 NNKビル Tokyo (JP). YKK
ニューマックス株式会社 (YKK NEWMAX CO., LTD.)
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07484 [JP/JP]; 〒102-0082 東京都千代田区一番町2番地
1号 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浦田 和也
(26) 国際公開の言語: 日本語 (URATA, Kazuya) [JP/JP]; 〒350-0206 埼玉県坂戸市
市 中小坂 9 2 9 日本ニュークローム株式会社
内 Saitama (JP). 北川 和広 (KITAGAWA, Kazuhiro)
(30) 優先権データ: [JP/JP]; 〒350-0206 埼玉県坂戸市 中小坂 9 2 9 日
本ニュークローム株式会社内 Saitama (JP). 小川 幸
特願2002-173078 2002 年 6 月 13 日 (13.06.2002) JP 雄 (OGAWA, Yukio) [JP/JP]; 〒350-0206 埼玉県坂戸
市 中小坂 9 2 9 日本ニュークローム株式会社内
Saitama (JP). 長谷川 建二 (HASEGAWA, Kenji) [JP/JP];
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本 〒102-0082 東京都千代田区一番町2番地1号
ニュークローム株式会社 (NIHON NEW CHROME YKKニューマックス株式会社内 Tokyo (JP).
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒179-0081 東京都練馬区北町

[続葉有]

(54) Title: COPPER-TIN-OXYGEN BASED ALLOY PLATING

(54) 発明の名称: 銅-錫-酸素系合金めっき



(57) Abstract: A Cu-Sn-O based alloy plating comprising 0.3 at % to 50 at % of oxygen, 20 at % to 80 at % of copper, and 10 at % to 70 at % of tin. The Cu-Sn-O based alloy plating provides a copper-tin alloy excellent in the adhesion of a plating and in the stability of unbuttoning force, and further provides a Cu-Sn-O based alloy plating containing no regulated material and having a black or blackish color tone.

[続葉有]

WO 03/106739 A1



(74) 代理人: 大家 邦久 (OHIE, Kunihiisa); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: めっき中の酸素の含有率が0.3at%~50at%、銅の含有率が20at%~80at%、錫の含有率が10at%~70at%であるCu-Sn-O系合金めっきに関する。めっき密着性、脱係合力安定性に優れた銅-錫合金を提供し、さらには、規制物質を含まず、黒色系の色調を有するCu-Sn-O系合金めっきを提供する。

明細書

銅－錫－酸素系合金めっき

5 技術分野

本発明は、ブローチ、ボタン、バックル、ファスナー、カフスボタン等の衣類に使用される服飾品、ネックレス、イヤリング等の装飾品、玩具およびその他工業用品等に施される銅－錫合金めっきに関する。さらに詳しく言えば、めっき密着性、および後述する脱係合力安定性に優れ、さらには、めっき中に規制物質をふくまずに黒色系の色調を有することが可能な銅－錫－酸素系合金めっき（以下、Cu－Sn－O系合金めっきという。）に関するものである。

背景技術

15 衣料品メーカーでは、衣類、袋物等の縫製の際に使用する針の残留による人体への刺傷の危険性が問題視されており、これを防止するために磁気探針が実施されている。そのため服飾品のめっきとしては、磁性のない非磁性のニッケルーリン、ニッケルースズ合金めっきの利用が主流である。しかし近年、ニッケル含有金属が人体に接触した場合、皮膚にかぶれや炎症を惹き起
20 すアレルギーであることが問題となっており、ヨーロッパ、米国など世界の数カ国では、このようなニッケルアレルギーから人体を保護するために、なんらかの対策（法政策）を取ろうとしている。

こういった背景のもと、ニッケル系金属めっきに代わる金属めっきとして、近年、銅－錫合金めっきが見直されている。

25 銅－錫合金めっきとしては、特開平10-102278号公報、特開2001-295092号公報（米国特許第6416571号）等に見られるように、従来より多くの技術が

提案されている。しかし、これらの従来技術は、生地に取り付けて使用されるスナップボタンのように弾発的な係合が繰り返されるような用途の服飾品等に適用された場合、係合が繰り返されるうちに脱係合力（スナップをはずす時に生じる力）のバラツキが大きくなり、脱係合力が特定範囲から外れる

- 5 結果、脱係合力が強すぎる場合は生地切れが発生し、逆に弱すぎる場合は、はずす意思がないのに外れたりしてしまうという問題（脱係合力安定性の問題）が生じる。なお、スナップボタンは、図 1 に示すように一般に先端が膨出された丸頭 3 a を有するスタッド部材 3 と、そのスタッド部材 3 を生地 7 に定着する為の取付部材 4 よりなる雄スナップ 1 と、前記雄スナップ 1 の丸
- 10 頭 3 a と弾発的に係合しうる弾発係合手段を有するソケット部材 5、そのソケット部材を別の生地 8 に定着する為の取付部材 6 よりなる雌スナップ 2 を一組として使用されるボタンである。

- さらに、服飾品または装飾品等に銅－錫合金めっきが施される場合、めっき外観色（色調）が重要な要求品質の一つとしてとらえられている。銅－錫
- 15 合金めっきにおいては、赤色、黄色（金色）、白色、銀白色の色調のものは、めっき中の銅、錫の含有率を変えることによって実用化されており、また、黒色系の色調のものは、銅－錫めっき中にコバルトやセレンを入れることによって実用化されている。

- しかし、この黒色系の色調を有する銅－錫－（コバルト、セレン）系合金
- 20 めっきは、めっき中のコバルトおよびセレンが、EN 7 1－3 の欧州玩具安全基準、あるいはエコテックス規格 1 0 0 により、その含有量が規制されているので、規制物質を含まない黒色系の色調を有する銅－錫合金めっきが求められている。

- コバルト・セレンを含有しない黒色系の色調を有する銅－錫合金めっきと
- 25 しては、唯一、前記特開平 10-102278 号公報に、重量比が $Cu/Sn = 41/59$ の淡黒色の色調を有する銅－錫合金めっきの製法が提案されているが、

この黒色めっきは、脱係合力安定性に劣り、めっき自体の密着性が悪く、例えば、衣類等で擦られることにより衣類へ転写し、衣類の商品価値を損ねるという問題があり実用化には至っていない。

- 5 また、黒色系の色調を有する装飾、耐食用のめっきとしては、ニッケル—スズ合金よりなる黒色めっきが工業的に実用化されているが、これはめっきの密着性が悪いため脱係合力安定性が著しく劣るほか前述したニッケルアレルギーの問題もある。

発明の開示

- 10 したがって、本願発明の課題は、めっき密着性、脱係合力安定性に優れた銅—錫合金めっきを提供することにある、さらには、規制物質を含まず、黒色系の外観を有するCu—Sn—O系合金めっきを提供することにある。

- 15 本願発明者らは、銅—錫合金めっき中のめっきの組成と品質性能（脱係合力安定性、めっき密着性、耐食性およびめっきの色調）について鋭意検討した結果、めっき中に酸素を特定量含有するCu—Sn—O系の合金めっきとすることにより、めっき密着性、耐食性を劣化させることなく、優れた脱係合力安定性を有し、さらには、黒色系の色調を有する合金めっきが得られることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本願発明は以下の構成よりなる。

- 20 1. めっき中の酸素の含有率が0.3at%～50at%であるCu—Sn—O系合金めっき。
2. めっき中の酸素の含有率が0.5at%～47at%である前項1に記載のCu—Sn—O系合金めっき。
3. めっき中の酸素の含有率が1.5at%～50at%である黒色系の外観を有する前項1に記載のCu—Sn—O系合金めっき。
- 25 4. めっき中の銅の含有率が20at%～80at%、錫の含有率が10at%～7

0 at%である前項 1 乃至 3 のいずれかに記載の Cu-Sn-O 系合金めっき。

5. 前項 1 乃至 4 のいずれかに記載の Cu-Sn-O 系合金めっきが施された服飾品。

6. 服飾品が、スナップボタンである前項 5 に記載の Cu-Sn-O 系合金

5 めっきが施されたスナップボタン。

図面の簡単な説明

図 1 はスナップボタンを説明するための断面図である。

10 発明の詳細な説明

以下、本願発明を詳細に説明する。

本発明においては、めっき中の酸素含有率を 0.3 at% ~ 50 at% とした Cu-Sn-O 系合金めっきとすることにより初めて優れためっき密着性、耐食性、脱係合力安定性が得られる。

15 本願発明では、めっき中に酸素を含有させる手段は、特に限定されない。好ましい方法として、例えば酸化剤および／または特殊な界面活性剤等の添加剤（例えば、トップリンス（奥野製薬工業（株）製））を添加しためっき浴でめっきする方法が挙げられる。

銅-錫合金めっき中に酸素を 0.3 at% ~ 50 at% 含有させることにより脱係
20 合力安定性が向上する理由は明確ではないが、酸化物が形成されることにより、（１）めっきの硬度が上がること、（２）めっき表面に微細な凹凸が形成され、係合時の雌雄部材接触部の接触面積が小さくなるため、潤滑性が向上して摩擦係数が低下すること等の複合的な効果により、雌雄部材同士のか
25 じりの抑制および／またはめっきの磨耗が低減されることに起因すると推定される。

めっき中の酸素の含有率が 0.3 at% 未満では、Cu-Sn-O 系皮膜の金

属的性質が強くなるため、本発明が目的とする優れた脱係合力安定性が得られない。また50at%を超えると、Cu-Sn-O系合金めっきは、ほとんど酸化物で形成されることになるため、めっきの密着性が悪くなり脱係合力安定性も低下する。特に優れた脱係合力安定性、めっき密着性を得るには酸素の含有率を0.5at%～47at%とすることが好ましく、特に1.0at%～37at%が好ましい。

さらに、本発明においては、めっき中の酸素の含有率を1.5at%以上、さらに好ましくは、3at%以上、最も好ましくは5at%以上とすることにより黒色系の色調（黒味）を有するめっきを得ることができる。なお、めっきの色調の観点からのみ言えば、めっき中の酸素の含有率を増加させることにより、黒味を増すことが可能であり、この酸素の含有率を適宜選択することにより、用途に適した黒味を得ることができるが、前述したようにめっき中の酸素の含有率を過度に上昇させることは、脱係合力安定性、めっき密着性が劣ってくるため好ましくない。本発明では、黒色系の色調を有し、かつ、優れた脱係合力安定性、めっき密着性を有するめっきを得るための酸素含有率として、1.5at%～50at%が好ましく、3at%～47at%がより好ましく、5at%～37at%が最も好ましい。

なお、ここでいう黒色系の色調は種々の方法で評価できるが、例えば、ハンターの色差式における明度指数（L値）（ $L = 100 \times Y^{1/2}$ ）（YはJIS Z 8722に規定する三刺激値（変数）のひとつである。）で、L値が87以下のものを言う。

本発明では、めっき中の銅の含有率を20at%～80at%、錫の含有率を10at%～70at%とすることが好ましい。めっき中の銅の含有率が20at%未満か、あるいは錫の含有率が70at%を超えると、めっきの硬度が過度に低下し脱係合力安定性の劣ったものとなる。一方、銅の含有率が80at%を超えるか、あるいは錫の含有率が10at%未満では、めっきの硬度が過度

に高くなりすぎるため、めっきが脆くなり密着性、耐食性の劣ったものとなる。

また、黒色系の色調を有する銅－錫－酸素系合金めっきの場合、このめっき中の銅、錫の含有率を調整する事により、赤味をおびた黒、グレー系の黒、
5 青味をおびた黒、緑がかった黒、黄味をおびた黒等、色彩を変化させることが可能となる。

銅および錫のより好ましい含有率は、銅の含有率が30at%～75at%、錫の含有率が15at%～60at%である。

なお、本発明のCu－Sn－O系合金めっきは、銅、錫、酸素以外の成分
10 を品質に悪影響を及ぼさない範囲の少量含有するものも含む。すなわち、めっき液原料水に由来する、カルシウム、珪素、塩素等の成分、光沢剤等のめっき助剤に由来する炭素、窒素、硫黄、りん等の成分を少量含有するものも品質に悪影響を及ぼさない範囲に限り本発明のCu－Sn－O系合金めっきに含まれる。

15 本発明において、銅、錫、酸素原子の含有率は、オージェ電子分光法（以下オージェという）による深さ方向の組成分析結果に基く値である。但し、めっき最表面は、自然酸化、表面の汚染等の影響により、再現性の良い正確な分析値を得にくいので、本発明ではこの最表面の分析値は除外する。すなわち、自然酸化、表面の汚染等の影響を受けにくく、めっき組成が極端な経
20 時変化を起しにくい部分、通常はめっき最表面より内側（基材側）の深さ方向に約10nm以上（スパッタリング速度とスパッタリング時間より換算した値）の部分の分析値をもって銅、錫、酸素原子の含有率とする。

本発明の実施形態としては、本願発明によるCu－Sn－O系合金めっきが基材上に少なくともめっきの最上層として施されたものであればよく、単
25 層めっき品でも多層めっき品でもよい。具体的には基材上に本発明による合金めっきが1層のみ施された単層めっき品、あるいは品質性能を損なわない

範囲において、Cu-Sn-O系合金めっき皮膜の下層にニッケルめっき、ニッケル系合金めっき、銅めっき、銅系合金めっき、亜鉛めっき、亜鉛系合金めっき、錫めっき、錫系合金めっき等の金属めっき層を1層以上設けた多層めっき品とすることも可能である。また、Cu-Sn-O系合金の同一皮膜を、複数層重ねた多層めっき品とすることも可能である。

本発明に利用可能な基材（被めっき品）としては、特に限定されるものではなく用途に合わせて適宜選択することができる。例えば、鉄、鋼、銅、真鍮等の銅系合金等の金属素材、セラミックあるいはプラスチック素材、あるいはセラミックあるいはプラスチック素材に予めなんらかの金属めっきが施された物等が挙げられる。

めっき厚も特に限定されず、利用される用途により適宜選択することが可能であるが、 $0.05\mu\text{m}$ 以上とすることが望ましい。 $0.05\mu\text{m}$ 未満では、本願発明のめっきの品質性能が得られない。

また、本発明のCu-Sn-O系合金めっきには、意匠性、耐食性をさらに向上させるために、合金めっき皮膜層の上にニス、塗装などの皮膜を形成させることもできる。

以上説明したように、本発明では、銅—錫めっき中に適正量（ $0.3\text{at}\% \sim 50\text{at}\%$ ）の酸素を含有させたCu-Sn-O系の合金めっきとすることにより、めっき密着性、耐食性、脱係合力安定性に優れためっきを得ることができ、さらに、酸素の含有量を特定範囲（ $1.5\text{at}\% \sim 50\text{at}\%$ ）に調整することにより、黒色系の色調を有するCu-Sn-O系の合金めっきを得ることができる。

本発明によるめっき品は、例えば、上述の特殊な界面活性剤成分を配合しためっき浴を使用して通常のめっき工程を含む方法により製造することができる。

本願発明によるめっき品の製造工程としては、例えば、単層めっき品の場

合は、脱脂処理（浸漬脱脂および／または電解脱脂）→水洗→酸活性化処理→水洗→めっき処理→水洗→乾燥（詳細は後述する実施例 1 参照）、また、2 層めっき品の場合は、脱脂処理（浸漬脱脂および／または電解脱脂）→水洗→酸活性化処理→水洗→めっき処理→水洗→酸活性化処理→水洗→めっき処理→水洗→乾燥（詳細は後述する実施例 2、16 参照）、あるいは、脱脂処理（浸漬脱脂および／または電解脱脂）→水洗→酸活性化処理→水洗→めっき処理→水洗→めっき処理→水洗→乾燥（詳細は後述する実施例 17 参照）が挙げられるが、本願発明は上記工程に限定されるものではなく、化成処理、塗装処理等の後処理工程、ベーキング工程等を適宜組み合わせることも出来るし、めっき工程中の酸活性化処理、脱脂処理、水洗等、適宜省略したり、さらに追加したりすることも可能である。

めっき処理の手段としては、無電解めっき、およびバレルめっき、ラックめっき、高速めっきに代表される電気めっき等の公知めっき技術を利用することができる。

15 本発明によるめっきは、特にボタン、バックル、スライドファスナー、カフスボタン等に代表される衣類用の服飾品、イヤリング、ネックレス等の装飾品あるいは、玩具、その他工業用品等の耐食用、装飾用のめっきとして好適に利用可能であるが、これに限定される物ではなく、電子部品等にも利用可能である。

20 本発明による Cu-Sn-O 系合金めっきは、脱係合力安定性が優れていることから服飾品の用途、特にスナップボタン用のめっきとして好ましく利用される。

発明を実施するための最良の形態

25 以下、実施例および比較例を挙げて本願発明を説明するが、本願発明は以下の記載により限定されるものではない。

なお、実施例および比較例によるめっき品の銅含有率、錫含有率、酸素含有率は、オージェ電子分光法により下記測定条件で深さ方向分析を実施し、その5分スパッタリング後の分析値を採用した。

[測定条件]

5 装置：Physical Electronics製 PHI-660

〈電子ビーム条件〉

加速電圧：5 kV

照射電流：0.5 μ A

測定領域：200 \times 200 μ m²

10 〈Ar⁺スパッタリング条件〉

加速電圧：3 kV

スパッタ領域：2 \times 2 mm²

スパッタ速度：11 nm/min (SiO₂の実測値)

めっき外観色（色調）は、25 mm \times 25 mm角の黄銅板を1枚、各実施
15 例、比較例の服飾品をめっきする際に同時にバレルに投入しめっきを行い、
このめっき品のL値を下記測定条件で測定した（なお、黄銅板サンプルのめ
っき組成は、各実施例、比較例のめっき品と同一組成のものであり、外観色
も同一であった）。

装置：スガ試験機タッチパネル式SMカラーコンピューター（型式SM-

20 T）

測定条件：C光2度視野、測定径： Φ 15 mm

光学条件：8° 照明、拡散光受光（8-D方式）

評価基準を下記に記す。

◎：L値67以下

25 ○：L値67以上77未満

△：L値77以上87未満

× : L 値 87 以上

[めっき浴]

実施例及び比較例で使用しためっき液を下記に記す。

めっき浴(1)

- 5 ピロリン酸カリウム : 300 g / L
 ピロリン酸銅 : 0.6 g / L
 ピロリン酸第一錫 : 8 g / L
 メタンスルホン酸 : 60 g / L
 光沢剤 (エピクロロヒドリン / 無水ピペラジン = 1 mol / 1 mol の
10 反応生成物) : 0.015 g / L (有効成分として)
 パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩 : 0.003 ml / L
 界面活性剤 (商品名 ; トップリンス, 奥野製薬工業 (株) 製) : 1 ml
 / L
 pH : 7.5

15 めっき浴(2)

- ピロリン酸カリウム : 300 g / L
 ピロリン酸銅 : 0.6 g / L
 ピロリン酸第一錫 : 8 g / L
 メタンスルホン酸 : 60 g / L
20 光沢剤 (エピクロロヒドリン / 無水ピペラジン = 1 mol / 1 mol の
 反応生成物) : 0.015 g / L (有効成分として)
 パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩 : 0.05 ml / L
 pH : 7.5

めっき浴(3)

- 25 ピロリン酸第一錫 : 23 g / L
 ピロリン酸銅 : 7.5 g / L

ピロリン酸カリウム：160 g/L

光沢剤（エピクロロヒドリン／無水ピペラジン＝1 mol / 1 mol の
反応生成物）：4 ml / L（有効成分として0.712 g / L）

光沢補助剤（パラホルムアルデヒド）：0.5～1.0 g / L

5 表面張力処理剤（アセチレングリコール）：0.04 g / L

N-ベンジルニコチニウム塩酸塩：1～2 ml / L

p比（「Sn+Cu」に対する「P₂O₇」の割合）：6.18

pH8.10

めっき浴(4)（市販のアルカンスルホン酸錫めっき浴）

10 エバソルダSN（有機酸および錫塩が主剤、荏原ユージライト（株）
製）：100 g / L（錫として10 g / L）

エバソルダA（有機酸が主剤、荏原ユージライト（株）製）：100
g / L

エバソルダ#10R（ノニオン系界面活性剤，カチオン性界面活性剤，

15 カルボン酸誘導体が主剤、荏原ユージライト（株）製）：10 ml / L

[服飾品のめっき組成、めっき厚、耐食性、めっき密着性および脱係合力安
定性の評価方法]

めっき厚：

めっき品の断面を、電子顕微鏡で観察し、めっき厚を測定した。

20 耐食性：

恒温恒湿試験機で60℃、98%RH、20時間経過後の、外観の変色の
有無を目視により以下の基準で評価した。

○：表面積の5%以下が変色

△：表面積の5%超25%未満が変色

25 ×：表面積の25%以上が変色

めっき密着性：

試験 1 (転写テスト)

サンプルを、紙に強く擦りつけ、紙への転写の有無を目視により以下の基準で評価した。

○ : 転写有り

5 × : 転写無し

試験 2 (ペンチ剥離テスト)

さらに厳しくめっき密着性を評価するため、試験 2 としてサンプルをペンチで潰し、その時のめっき剥離の有無を目視により以下の基準で評価した。

○ : めっき剥離無し

10 × : めっき剥離有り

脱係合力安定性 :

各実施例および比較例と同一条件で黄銅製のソケット部材 (商品名 1 6 ソケット (YKKニューマックス (株) 製)) をめっきした後、夫々を取付け部材により別々の生地に取り付けた。

15 その後、これら同一めっきよりなるスナップボタン (ソケット部材およびスタッド部材) による係合を、引張り力測定ゲージにより脱係合力を測定しながら繰り返し実施し、その脱係合力が、初回係合時の脱係合力から $\pm 20\%$ 以上はじめて変動した時点の係合回数を限界係合回数とし、この限界係合回数により脱係合力安定性を評価した (限界係合回数が多いほど、脱係合力安定性に優れていることを意味する。)。以下に評価基準を示す。

20

◎ : 1000回以上

○ : 750回以上1000回未満

△ : 500回以上750回未満

× : 500回未満

25

実施例 1

黄銅製のスタッド部材（商品名 16デュオ（YKKニューマックス（株）製）15kgをバレルに投入し、浸漬脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：60g/L 50℃、12分）を行い水洗後、さらに電解脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：100g/L、50℃、5V、12分）、水洗を行った。その後、3.5%塩酸溶液に室温で6分浸漬後、水洗を行い、めっき浴(1)中で30℃、電流密度0.15A/dm²で24分間バレルめっきを行った後、水洗し、100℃の温風で乾燥を行い実施例1のめっき品を得た。このめっき品のめっき組成、めっき厚、耐食性、めっき密着性、脱係合力安定性、色調を表1にまとめて示す。

10

実施例2

黄銅製のスタッド部材（商品名 16デュオ（YKKニューマックス（株）製））15kgをバレルに投入し、浸漬脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：60g/L、50℃、12分）を行い水洗後、さらに電解脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：100g/L、50℃、5V、12分）、水洗を行った。その後3.5%塩酸溶液に室温で6分浸漬後、水洗を行い、めっき浴(1)中で30℃、電流密度0.15A/dm²で24分間バレルめっきを行い水洗した。さらに、再度、3.5%塩酸溶液に室温で6分浸漬後、水洗を行いめっき浴(1)中で30℃、電流密度0.15A/dm²で12分間バレルめっきを行った後、水洗し、100℃の温風で乾燥を行い実施例2のめっき品を得た。このめっき品のめっき組成、めっき厚、耐食性、めっき密着性、脱係合力安定性、色調を表1にまとめて示す。

25 実施例3～15

実施例1と同様に、黄銅製のスタッド部材（商品名 16デュオ（YKK

- ニューマックス（株）製）15kgをバレルに投入し、適宜前処理を行った後、めっき浴(1)をベースとしてピロリン酸銅、ピロリン酸錫、光沢剤、界面活性剤の濃度を調整し、かつ、めっき時の電流密度およびめっき時間を変化させバレルめっきを行い、水洗後、100℃の温風で乾燥を行いめっき中の銅、錫、酸素の含有率の異なる実施例3～15のめっき品を得た。このめっき品のめっき組成、めっき厚、耐食性、めっき密着性、脱係合力安定性、色調を表1にまとめて示す。

実施例16

- 10 黄銅製のスタッド部材（商品名 16デュオ（YKKニューマックス（株）製））15kgをバレルに投入し、浸漬脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：60g/L、50℃、12分）を行い水洗後、さらに電解脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：100g/L、50℃、5V、12分）、水洗を行った。その後3.5%塩酸溶液に室温で6分浸漬後、水洗を行い、めっき浴(2)中で30℃、電流密度0.15A/dm²で24分間バレルめっきを行い水洗した。さらに、再度、3.5%塩酸溶液に室温で6分浸漬後、水洗を行いめっき浴(1)中で30℃、電流密度0.15A/dm²で12分間バレルめっきを行った後、水洗し、100℃の温風で乾燥を行い実施例16のめっき品を得た。このめっき品のめっき組成、めっき厚、耐食性、めっき密着性、脱係合力安定性、色調を表1にまとめて示す。

実施例17

- 25 黄銅製のスタッド部材（商品名 16デュオ（YKKニューマックス（株）製））15kgをバレルに投入し、浸漬脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：60g/L、50℃、12分）を行い水洗後、

さらに電解脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：100g/L、50℃、5V、12分）、水洗を行った。その後3.5%塩酸溶液に室温で6分浸漬後、水洗を行い、めっき浴(4)中で25℃、電流密度0.2A/dm²で20分間バレルめっきを行い水洗した。その後、めっき浴(1)中で30℃、電流密度0.15A/dm²で12分間バレルめっきを行った後、水洗し、100℃の温風で乾燥を行い実施例17のめっき品を得た。このめっき品のめっき組成、めっき厚、耐食性、めっき密着性、脱係合力安定性、色調を表1にまとめて示す。

10 比較例1

めっき浴(2)を使用する以外は、実施例1と同様の方法でめっき品を作成し、比較例1とした。このめっき品のめっき組成、めっき厚、耐食性、めっき密着性、脱係合力安定性、色調を表1にまとめて示す。

15 比較例2

めっき浴(3)を使用し、浴温50℃、電流密度0.5A/dm²、めっき時間20分とする以外は、実施例1と同様の方法でめっき品を作成し、比較例2とした（特開平10-102278実施例4と同等品）。このめっき品のめっき組成、めっき厚、耐食性、めっき密着性、脱係合力安定性、色調を表1にまとめて示す。

比較例3

黄銅製のスタッド部材（商品名 16デュオ（YKKニューマックス（株）製））15kgをバレルに投入し、浸漬脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：60g/L、50℃、12分）を行い水洗後、さらに電解脱脂（エースクリーン5300（奥野製薬工業（株）製）：100g

- ／L、50℃、5V、12分）、水洗を行った。その後3.5%塩酸溶液に室温で6分浸漬後、水洗を行い、めっき液(1)中で30℃、電流密度0.15A/dm²で36分間めっきを行った後、水洗を行った。さらに、エボノールCスペシャル（メルテックス（株）製、100℃）液中に1分間浸漬し水洗した後、100℃の温風で乾燥を行い比較例3のめっき品を得た。このめっき品のめっき組成、めっき厚、耐食性、めっき密着性、脱係合力安定性、色調を表1にまとめて示す。

表1：めっき組成とめっき品の品質性能

	No.	めっき組成			めっき厚 (μ m)	耐食性	密着性		脱係合力 安定性	色調 L値
		酸素 (at%)	銅 (at%)	錫 (at%)			試験1	試験2		
実施例	1	12	70	18	0.19	○	○	○	◎	◎
	2	12	70	18	0.32	○	○	○	◎	◎
	3	13	42	45	0.22	○	○	○	◎	◎
	4	19	22	59	0.19	○	○	○	○	◎
	5	7	31	62	0.24	○	○	○	○	◎
	6	18	70	12	0.21	△	○	○	◎	◎
	7	6	78	16	0.21	△	○	○	◎	◎
	8	4	63	33	0.32	○	○	○	○	○
	9	2	72	26	0.43	○	○	○	△	△
	10	28	56	16	0.95	○	○	○	◎	◎
	11	48	36	16	0.43	○	○	×	△	◎
	12	12	70	18	10.1	○	○	○	◎	◎
	13	40	40	20	0.5	○	○	○	○	◎
	14	27	45	28	1.2	○	○	○	◎	◎
	15	34	43	23	1.1	○	○	○	◎	◎
	16	12	70	18	1.3	○	○	○	◎	◎
	17	12	70	18	3.1	○	○	○	◎	◎
比較例	1	0	70	30	0.75	○	○	○	×	×
	2	0	41	59	0.23	△	×	×	×	△
	3	53	31	16	0.21	×	×	×	△	◎

10 産業上の利用可能性

本願発明によれば、(1)非磁性、(2)金属アレルギーの心配が無い、(3)め

つき密着性、脱係合力安定性、耐食性等の品質性能に優れるめっきが得られ、さらには、(4)規制物質が含有せず高級感のある黒味を帯びた色調を有するめっきが得る事が可能となった。

請求の範囲

1. めっき中の酸素の含有率が0.3at%～50at%であるCu-Sn-O系合金めっき。

5

2. めっき中の酸素の含有率が0.5at%～47at%である請求の範囲1に記載のCu-Sn-O系合金めっき。

3. めっき中の酸素の含有率が1.5at%～50at%である黒色系の外観を有する請求の範囲1に記載のCu-Sn-O系合金めっき。

10

4. めっき中の銅の含有率が20at%～80at%、錫の含有率が10at%～70at%である請求の範囲1乃至3のいずれかに記載のCu-Sn-O系合金めっき。

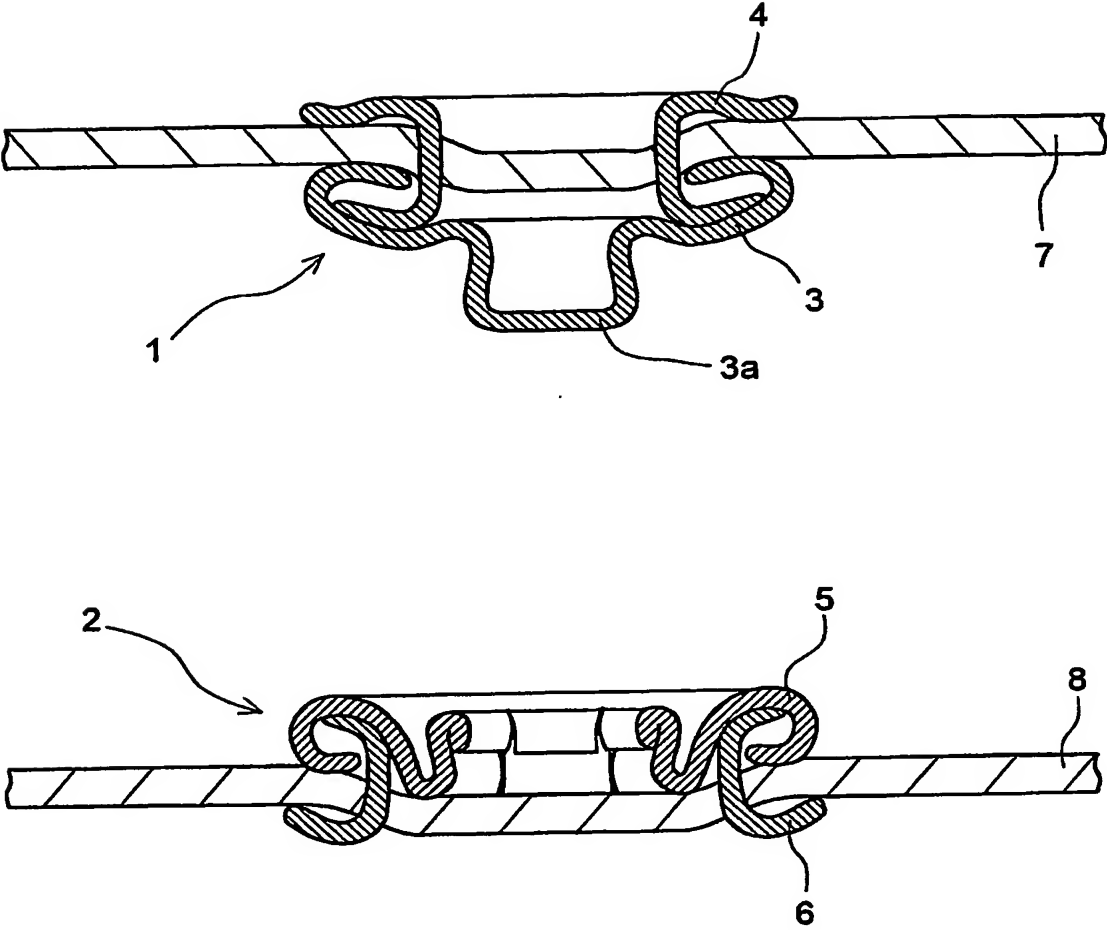
15

5. 請求の範囲1乃至4のいずれかに記載のCu-Sn-O系合金めっきが施された服飾品。

6. 服飾品が、スナップボタンである請求の範囲5に記載のCu-Sn-O系合金めっきが施されたスナップボタン。

20

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/07484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C25D7/00, A44B17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C25D7/00, A44B17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-102278 A (Nihon New Chrome Kabushiki Kaisha), 21 April, 1998 (21.04.98), (Family: none)	1-6
A	JP 1-11996 A (Japan Energy Corp.), 17 January, 1989 (17.01.89), (Family: none)	1-6
P, A	JP 2002-298963 A (Kobe Steel, Ltd.), 11 October, 2002 (11.10.02), (Family: none)	1-6
A	EP 1066895 A2 (YKK Corp.), 10 January, 2001 (10.01.01), & JP 2001-8714 A & KR 2001-49360 A & CN 1290580 A	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 August, 2003 (12.08.03)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 25 D 7 / 00, A 44 B 17 / 00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 25 D 7 / 00, A 44 B 17 / 00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-102278 A (日本ニュークローム株式会社) 1998. 04. 21 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 1-11996 A (日本鉱業株式会社) 1989. 01. 17 (ファミリーなし)	1-6
PA	JP 2002-298963 A (株式会社神戸製鋼所) 2002. 10. 11 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 08. 03

国際調査報告の発送日 25.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E

9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1066895 A2 (YKK Corporation) 2001. 01. 10 &JP 2001-8714 A &KR 2001-49360 A &CN 1290580 A	1-6